

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-156421

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.Cl.

B41M 5/26
B41M 5/28

(21)Application number : 06-330012

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.12.1994

(72)Inventor : TAKEMASA KATSUYA

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a thermal recording material excellent in gradation properties and capable of obtaining high image density, especially, a thermal recording material near to black in hue and suitable as a diagnostic recording material.

CONSTITUTION: In a thermal recording material wherein two or more thermal recording layers each containing at least a substantially colorless color forming component A largely changed in substance transmission capacity across critical temp. and included in a microcapsule and a color forming component B reacting with the color forming component A to form a color are provided on a support, the thermal sensitivities of the thermal recording layers are mutually different and the hues of developed color images formed when all of the recording layers are developed are within a range wherein (a^* , b^*) is $(-10 \rightarrow +10, -10 \rightarrow +12)$ in all of developed color densities.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-156421

(43)公開日 平成8年(1996)6月18日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M	5/26			
	5/28			
		B 4 1 M	5/ 18	C M
				1 1 2
		審査請求	未請求	請求項の数 3 F D (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平6-330012

(22)出願日 平成6年(1994)12月5日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 竹政 克弥

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝田 清暉

(54)【発明の名称】 感熱記録材料

(57)【要約】

【目的】 階調性に優れ、高い画像濃度を得ることができ、感熱記録材料、及び特に色調が黒色に近く、診断用の記録材料として好適な感熱記録材料を提供すること。

【構成】 支持体上に、少なくとも、臨界温度を境にして物質透過能が大きく変化するマイクロカプセルに含有された実質的に無色の発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色する発色成分Bとを含有する感熱層を2層以上積層してなる感熱記録層を有する感熱記録材料であつて、前記感熱層の熱感度が互いに異なると共に、記録層全体を発色させたときの発色画像の色調が、発色する全ての濃度において、(a', b')が(-10~+10, -10~+12)の範囲内にあることを特徴とする感熱記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、少なくとも、臨界温度を境にして物質透過能が大きく変化するマイクロカプセルに含有された実質的に無色の発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色する発色成分Bとを含有する感熱層を2層以上積層してなる感熱記録層を有する感熱記録材料であって、前記感熱層の熱感度が互いに異なると共に、記録層全体を発色させたときの発色画像の色調が、発色する全ての濃度において、 (a^*, b^*) が $(-10 \sim +10, -10 \sim +12)$ の範囲内にあることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】感熱記録層が、熱感度の互いに異なる少なくとも3層の感熱層を有する請求項1に記載された感熱記録材料。

【請求項3】発色成分Aが電子供与性染料前駆体であって、発色成分Bが顕色剤である、請求項1又は2に記載された感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感熱記録材料に関し、特に階調性に優れ、高濃度に記録できる感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】感熱記録方法は、(1)現像が不要である、(2)支持体が紙の場合は紙質が一般紙に近い、(3)取扱が容易である、(4)発色濃度が高い、(5)記録装置が簡単で安価である、(6)記録時の騒音が無い、等の利点があるためファクシミリやプリンターの分野、POS等のラベルの分野等に感熱記録の用途が拡大している。

【0003】このような背景のもとで、近年においては多色化に対応するため、或いは画像をオーバーヘッドプロジェクター(OHP)で投影したり、直接ライトテーブル上で観察する等のために、サーマルヘッドで直接記録することのできる透明な感熱記録材料も開発されており、画像の品質に対する要求は高まる一方である。一方、高速記録に対応して、感熱記録材料の高感度化が進につれ、印字エネルギーに対する発色の立ち上がりが急となる傾向があり、画像階調性が犠牲にされてきた感がある。

【0004】そこで、感度と階調性を両立させるために、支持体上に発色色調が同一の、第2の発色層とその上に積層した第1の発色層を積層してなり、第1の発色層を第2の発色層より低温発色性とした感熱記録材料が開発された(特公平6-30953号公報)。この発明は、低温印字においては第1層の発色を優先させ、高温印字においては第2の発色層の発色を利用するというものであるが、この場合の第1の発色層と第2の発色層の発色剤の使用量比は、重量比で、1:2~1:5であり、また、第1の発色層の発色剤の使用量は0.3g/

m²以下であることが必要であったために、十分な濃度の画像を得ることができないという欠点があった。かかる欠点は、特に、シャーカステン上で観察する診断用の記録材料として使用するためには致命的なものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者等は、上記の欠点を解決するために鋭意検討した結果、臨界温度を境にして物質透過能が大きく変化するマイクロカプセルを用いて熱感度の調整を行うと共に、画像の色調を一定の範囲のものにした場合には、階調性及び画像濃度が十分であるのみならず、画像色調が黒色に近似する結果、診断用の記録材料等の、高画質が要求される用途にも十分使用可能になることを見だし本発明に到達した。従って本発明の第1の目的は、階調性に優れると共に、高い画像濃度を得ることができる感熱記録材料を提供することにある。本発明の第2の目的は、特に色調が黒色に近く、診断用の記録材料として好適な感熱記録材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の諸目的は、支持体上に、少なくとも、臨界温度を境にして物質透過能が大きく変化するマイクロカプセルに含有された実質的に無色の発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色する発色成分Bとを含有する感熱層を2層以上積層してなる感熱記録層を有する感熱記録材料であって、前記感熱層の熱感度が互いに異なると共に、記録層全体を発色させたときの発色画像の色調が、発色する全ての濃度において、 (a^*, b^*) が $(-10 \sim +10, -10 \sim +12)$ の範囲内にあることを特徴とする感熱記録材料によって達成された。

【0007】本発明の感熱記録材料は、常温において、マイクロカプセルによって互いに隔離されている、実質的に無色の発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の発色成分Bとを、加熱することにより互いに接触させて発色させることにより画像を記録するものである。本発明の感熱記録材料は、発色画像の色調の観点から、記録層全体を発色させたときの発色画像の色調が、発色する全ての濃度において、 (a^*, b^*) が $(-10 \sim +10, -10 \sim +12)$ の範囲内にあることが必要である。

【0008】本発明における (a^*, b^*) は、色調を規定するものであって、JIS Z 8729に規定されている物体色の表示方法である、表色系のクロマティックネス指数を示す。但し、この指数は、ASTM D 65で規定される光源視野が1°の条件でその発色体の透過率を測定し、その光学濃度が0.1以上3.3以下の場合のものである。 (a^*, b^*) が $(-10 \sim +10, -10 \sim +12)$ の範囲に入らない場合は、色調が好ましくない。尚、このような色調とすることは、後述する発色成分及びその使用量並びに各層の熱感度を適宜決

めることによって行うことができる。

【0009】本発明における実質的に無色の発色成分の組合せとしては、例えば、電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物の組合せや、光分解性ジアゾ化合物とカプラーの組合せを挙げることができるが、その他の組合せとしては下記（ア）～（サ）の組合せを挙げることができる。

（ア）ベヘン酸銀、ステアリン酸銀等の有機金属塩とプロトカテキン酸、スピロインダン、ハイドロキノンの還元剤との組合せ

（イ）ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄等の長鎖脂肪酸塩と没食子酸、サリチル酸アンモニウム等のフェノール類の組合せ

【0010】（ウ）酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸等の有機酸とニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀等の重金属との有機酸重金属塩と硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウム等のアルカリ土類金属硫化物との組合せ、又は上記有機酸重金属塩とs-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾン等の有機キレート剤との組合せ

【0011】（エ）硫化銀、硫化鉛、硫化水銀、硫化ナトリウム等の（重）金属硫化物とNa-テトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素等の硫黄化合物との組合せ

（オ）ステアリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩と3, 4ジヒドロキシテトラフェニルメタン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ

（カ）シュウ酸銀、シュウ酸水銀等の有機金属塩とポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコール等の有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ

【0012】（キ）ベラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩とチオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ

（ク）カブロン酸鉛、ベラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛等の有機酸鉛塩とエチレンチオ尿素、N-ドデシルチオ尿素等のチオ尿素誘導体との組合せ

（ケ）ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅等の高級脂肪酸重金属塩とジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ

（コ）オキサジン染料を形成する、レゾルシンとニトロソ化合物の組合せ及びその他の組合せ

（サ）ホルマザン化合物と還元剤及び／又は金属塩との組合せ

【0013】尚、これらの組合せのうち、発色成分Aは、電子供与性染料前駆体、光分解性ジアゾ化合物、有機金属塩、長鎖脂肪酸塩、有機酸重金属塩、金属硫化物、脂肪酸第二鉄塩、有機酸鉛塩、高級脂肪酸重金属塩、レゾルシン、ホルマザン化合物であり、発色成分Bは、これらの発色成分と組み合わせられる、顕色剤、カプラー、有機金属塩に対する還元剤、フェノール類、アル

カリ土類金属硫化物、有機キレート剤、硫黄化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物、有機ポリヒドロキシ化合物、チオセシルカルバミド等、チオ尿素誘導体、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛、ニトロソ化合物、ホルマザン化合物に対する還元剤及び／又はその金属塩である。

【0014】これらの組合せの中でも、本発明の感熱記録材料においては、高画質の画像を記録する観点から、発色成分Aとして電子供与性染料前駆体、発色成分Bとして顕色剤を使用することが好ましい。次に、本発明の感熱記録材料の代表的な例として、発色成分として、電子供与性染料前駆体と顕色剤の組合せ、及びジアゾ化合物とカプラーの組合せを用いた場合を説明するが、その他の例として、有機金属塩と還元剤の組合せを用いた場合についても説明する。

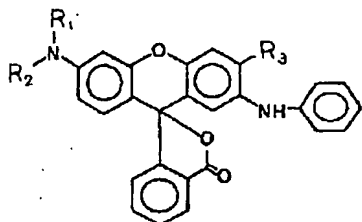
【0015】本発明で使用する電子供与性染料前駆体は実質的に無色のものであれば特に限定されるものではなく、エレクトロンを供与して、或いは酸等のプロトンを受容して発色する性質を有するものであって、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有し、顕色剤と接触してこれらの部分骨格が開環若しくは開裂する、略無色の化合物が用いられる。

【0016】このような電子供与性染料前駆体としては、トリフェニルメタンフタリド系化合物、インドリルフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物等を挙げることができる。

【0017】フタリド系化合物の具体例は、米国再発行特許第23, 024号、米国特許第3, 491, 111号、同第3, 491, 112号、同第3, 491, 116号及び同第3, 509, 174号等に、フルオラン系化合物は、米国特許第3, 624, 107号、同第3, 627, 787号、同第3, 641, 011号、同第3, 462, 828号、同第3, 681, 390号、同第3, 920, 510号、同第3, 959, 571号等に、スピロピラン系化合物は米国特許第3, 971, 808号、フルオレン系の化合物は特開昭63-94878号公報等に、その他ピリジン系及びピラジン系化合物は米国特許第3, 775, 424号、同第3, 853, 869号、同第4, 246, 318号等に各記載されている。

【0018】これらの化合物の中でも、本発明においては、特に、診断用の記録材料として好適な、画像色調が黒色に近似した高画質の画像を得る観点から、下記化1で表されるフルオラン化合物が好ましい。

【化1】



化1中の R_1 及び R_2 は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基であり、 R_3 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基である。

【0019】具体的には、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジオクチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-ドデシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メトキシ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン；

【0020】2-p-クロロアニリノ-3-エチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-p-ブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-ペンタデシル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-エチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-トルイジノ-3-メチル-6-ジイソプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-イソブチル-N-エチルアミノフルオラン；

【0021】2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-γ-エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-γ-エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-γ-プロポキシプロピルアミノフルオラン等を使用することが好ましい。

【0022】その他の具体例としては、例えば、トリアリールメタン系化合物として、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 3ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド等；ジフェニルメタン系化合物として、4, 4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオ-

ラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオ-ラミン等；

【0023】キサントン系化合物として、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン-(p-ニトリノ)ラクタム等；チアジン系化合物としては、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー等；スピロ系化合物としては3-メチル-スピロ-ジナフトピラン、3-エチル-スピロ-ジナフトピラン3, 3'-ジクロロ-スピロ-ジナフトピラン、3-ベンジルスピロ-ジナフトピラン、3-メチル-ナフト-(3-メトキシ-ベンゾ)-スピロピラン、3-プロピル-スピロ-ジベンゾピラン等を挙げることができる。これらの発色剤は2種以上併用しても良い。

【0024】これらの電子供与性染料前駆体に対する電子受容性化合物としては、フェノール性化合物、有機酸若しくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル等の酸性物質が用いられる。フェノール性化合物としては、例えば2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン；

【0025】1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-メチル-ペンタン；

【0026】1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-エチル-ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ドデカン、1, 4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル等のビスフェノール類；p-フェニルフェノール、3, 5ジフェニルフェノール、クミルフェノール、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシ-ジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-フェノキシ-ジフェニルスルホン等のフェノール類が挙げられる。

【0027】本発明で使用するこのできるジアゾ化合物は、実質的に無色で、後述するカップリング成分と呼ばれる顕色剤と反応して所望の色相に発色するものであって、反応前に特定の波長の光を受けると分解し、もはやカップリング成分が作用しても発色能力を持たなくなる光分解性ジアゾ化合物である。この発色系における色

相は、ジアゾ化合物とカップリング成分が反応して生成したジアゾ色素により主に決定される。従って、良く知られているように、ジアゾ化合物の化学構造を変えるか、カップリング成分の化学構造を変えれば容易に発色色相を変えることができ、組み合わせ次第で略任意の発色色相を得ることができる。

【0028】本発明における光分解性のジアゾ化合物とは主に芳香族ジアゾ化合物を指し、更に具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、ジアゾスルホネート化合物、ジアゾアミノ化合物等の化合物を指す。これらのジアゾ化合物の詳細は、例えば特開平2-136286号に記載されている。本発明に用いられるジアゾ化合物（ジアゾニウム塩）とカップリングして色素を形成するカップリング成分は、例えば、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリドの他、レゾルシンを初めとし特開昭62-146678号に記載されているものを挙げることができる。これらのカップリング成分を2種以上併用することによって任意の色調の画像を得ることができる。

【0029】これらのジアゾ化合物とカップリング成分とのカップリング反応は塩基性雰囲気下で起こり易い為、層内に塩基性物質を添加することが好ましい。塩基性物質としては、水に不溶又は難溶性の塩基性物質や加熱によってアルカリを発生する物質が用いられる。このような塩基性物質としては、例えば、無機又は有機アンモニウム塩類、有機アミン類、アミド類、尿素やチオ尿素及びその誘導体等の尿素類、チアゾール類、ピロール類、ピリジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルフォリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォリムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの化合物の具体例は特開昭61-291183号に記載されている。塩基性物質は2種以上併用してもよい。

【0030】次に、発色成分として、有機金属塩と還元剤との組合せを用いた場合について説明する。本発明で使用する有機金属塩は、実質的に無色で、加熱することにより還元剤と接触して発色するものであれば特に限定されるものではない。このような有機金属塩としては、ラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、アラキン酸銀、ベヘン酸銀等の長鎖脂肪酸カルボン酸銀塩、ベンゾトリアゾールの銀塩、ベンズイミダゾールの銀塩、ガルバゾールの銀塩、フタラジノン銀塩等のイミノ基を有する有機化合物の銀塩、s-アルキルチオグリコレート等の硫黄含有化合物の銀塩、安息香酸銀、フタル酸銀等の芳香族カルボン酸の銀塩、エタンスルホン酸銀等のスルホン酸の銀塩、オートルエンスルフィン酸銀等のスルフィン酸の銀塩、フェニルリン酸銀等のリン酸の銀塩、バルビツール酸銀、サッカリン酸銀、サリチルアスドキシムの銀塩、及びこれらの化合物の混合物等が挙げられる。これらの中で

も、長鎖脂肪酸カルボン酸銀塩が好ましく、特にベヘン酸銀が好ましい。尚、ベヘン酸銀はベヘン酸と併用してもよい。

【0031】有機金属塩に対する好ましい還元剤としては、モノ、ビス、トリス又はテトラキスフェノール類、モノ又はビスナフトール類、ジ又はポリヒドロキシナフトレン類、ジ又はポリヒドロキシベンゼン類、ヒドロキシシモノエーテル類、アスコルビン酸類、3-ピラゾリドン類、ピラゾリン類、ピラゾロン類、還元性糖類、フェニレンジアミン類、ヒドロキシシアミン類、レダクトン類、ヒドロキキサミン酸類、ヒドラジド類、アミドオキシム類、N-ヒドロキシ尿素類等の他特開昭53-1020号公報に記載されているものが挙げられる。これらの中でも、ポリフェノール類、スルホンアミドフェノール類及びナフトール類等の芳香族有機還元剤が特に好ましい。

【0032】本発明において使用する発色成分Aは、感熱層の透明性向上の観点、及び希望の熱エネルギーで所望の色を発色させるというような熱感度の制御の観点等から、マイクロカプセルに内包させる。本発明においては、感熱層の熱感度及び発色濃度（以下、単に熱感度という）を制御するために、臨界温度を境にして物質透過能が大きく変化するマイクロカプセルを使用する。ここで上記臨界温度とは、ガラス転位温度に相当する。このようなマイクロカプセルは、マイクロカプセルの壁材料及び製造方法を選択することにより製造することができる。尚、熱感度の制御はマイクロカプセル壁の素材や厚さを変えることにより、及び／又は、マイクロカプセル壁のガラス転移温度に影響を与える、例えば、可塑剤となるような添加剤を加えることによって行うことができる。

【0033】このようなマイクロカプセルの製造には、界面重合法、内部重合法、外部重合法の何れの方法をも採用することができるが、特に、発色剤を含有した芯物質を、水溶性高分子を溶解した水溶液中で乳化した後、その油滴の周囲に高分子物質の壁を形成させるという界面重合法を採用することが好ましい。高分子物質を形成するリアクタントは、油滴の内部及び／又は油滴の外部に添加される。

【0034】高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等が挙げられる。好ましい高分子物質はポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートであり、特に好ましくはポリウレタン及びポリウレアである。高分子物質は2種以上併用することもできる。

【0035】前記水溶性高分子の具体例としては、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等

が挙げられる。マイクロカプセル複合壁の製造方法の詳細については、例えば特開昭58-66948号公報に記載されている。発色成分Aをマイクロカプセル化する場合、発色成分Aを有機溶剤に溶解させて使用することが好ましい。

【0036】このような有機溶剤としては、酢酸エチル、酢酸メチル、四塩化炭素、クロロホルム、メタノール、エタノール、n-ブタノール、ジオキサン、アセトン、ベンゼン等の低沸点溶剤が好ましい。このような有機溶剤については、特開平4-19778号公報に詳細に記載されている。

【0037】また、本発明で使用するマイクロカプセル壁には、必要に応じて金属含有染料、ニグロシン等の電荷調節剤その他の添加剤を加えることもできる。これらの添加剤は壁形成前又は形成時等任意の時点で添加することができる。また、マイクロカプセル壁表面の帯電を調整するために、ビニルモノマー等を添加してモノマーをグラフト重合させても良い。

【0038】本発明においては、マイクロカプセル壁のガラス転位温度を低下させるような化合物を添加して熱感度を制御することもできる。上述した添加剤は増感剤と呼ばれ、マイクロカプセル壁として用いるポリマーの可塑剤と言われるものの中から、融点が50℃以上、好ましくは120℃以下で、常温では固体であるものを選択して用いることができる。

【0039】例えば、壁材がポリウレタ、ポリウレタンから成る場合には、カルバミン酸エステル化合物、芳香族アルコキシ化合物、有機スルホンアミド化合物、脂肪族アミド化合物、アリアルアミド化合物、フェノール化合物、アルコール性化合物等があり、具体例としては、p-tert-ブチルフェノール、p-ベンジルオキシフェノール、p-オキシ安息香酸フェニル、カルバニル酸ベンジル、カルバニル酸フェネチル、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、キシリレンジオール、N-ヒドロキシエチルメタンスルホン酸アミド、N-フェニルメタンスルホン酸アミド等の化合物を挙げることができる。これらは、芯物質中に含有させても良いし、乳化分散物としてマイクロカプセル外に添加してもよい。

【0040】上記の如く製造されるマイクロカプセルは熱や圧力によって破壊するものではなく、マイクロカプセル壁がガラス転位温度以上に加熱された場合に該壁の物質透過性が増大し、マイクロカプセルの芯及び外に含有されている発色成分がマイクロカプセル壁を透過し、発色する熱感度制御作用を有するものである。マイクロカプセル壁のガラス転移温度は、公知の高分子物質ガラス転移温度測定器を用いて測定することができる。

【0041】本発明においては、熱感度を調節して、熱感度が互いに異なる感熱層を2層以上積層するために、各感熱層にはガラス転移温度の異なるマイクロカプセル

及び/又は壁厚の異なるマイクロカプセルを含有させる。含有させるマイクロカプセル壁のガラス転移温度は、各感熱層を発色させる温度の設計に従って、通常、100℃～200℃の範囲で決定する。

【0042】本発明において、発色成分Aとしてジアゾ化合物を使用する場合には、発色助剤を用いることも可能である。本発明で用いることのできる発色助剤とは、加熱印字時の発色濃度を高くする、若しくは最低発色温度を低くする物質であり、カップリング成分もしくはジアゾ化合物等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下させる作用により、ジアゾ化合物とカップリング成分が反応し易い状況を作るためのものである。

【0043】本発明においては、マイクロカプセル化しない成分は、通常行われる如く固体分散させれば良いが、特に、感熱層の透明性を高め画像品質を良好とする観点から、発色成分Bを水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解せしめた後、これを、水溶性高分子を保護コロイドとして含有すると共に、必要に応じて界面活性剤を含有する水相と混合し、乳化させた乳化分散物の形で使用することが好ましい。

【0044】この場合に使用される有機溶剤は、高沸点オイルの中から適宜選択することができるが、熱感度を高める上からは、補助溶剤として後述するような、沸点が150℃以下で水に難溶又は不溶の有機溶剤を使用することが好ましい。好ましい高沸点オイルとしては、エステル類の他、ジメチルナフタレン、ジエチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ジメチルビフェニル、ジエチルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ジイソブチルビフェニル、1-メチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-エチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-プロピル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、トリアリルメタン（例えば、トリトルイルメタン、トルイルジフェニルメタン）、ターフェニル化合物（例えば、ターフェニル）、アルキル化合物、アルキル化ジフェニルエーテル（例えば、プロピルジフェニルエーテル）、水添ターフェニル（例えば、ヘキサヒドロターフェニル）、ジフェニルエーテル等が挙げられる。

【0045】これらの中でも、特に、エステル類を使用することが乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましい。エステル類としては、燐酸エステル類、フタル酸エステル、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、安息香酸エステル、アビエチン酸エステル、アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、アゼライン酸ジオクチル、シユウ酸エステル、マロン酸ジエチル、マレイン酸エステル、クエン酸トリブチル、ソルビン酸エステル、セバシン酸エステル、エチレングリコールエステル類、トリアセチン、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホウ酸エステル等が挙げられる。

【0046】これらのエステル類の具体例は、例えば、

特開平4-371887号公報に記載されている。特に、燐酸トリクレジルを単独又は混合して使用した場合には、顕色剤の乳化分散安定性が良好であるので好ましい。上記のオイル同志、又は他のオイルとの併用も可能である。本発明においては、前記した如く、上記の有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤として、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げる事ができる。

【0047】これらの成分を含有する油相と混合する水相に、保護コロイドとして含有せしめる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができるが、特にポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等が好ましい。また、水相に含有せしめる界面活性剤は、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等を挙げる事ができる。

【0048】本発明における乳化分散物は、上記成分を含有した油相と保護コロイド、及び、必要に応じて更に界面活性剤を含有する水相を、高速攪拌、超音波分散等、通常の微粒子乳化に用いられる手段を使用して混合分散せしめることにより、容易に得ることができる。また、油相の水相に対する比（油相重量/水相重量）は、0.02~0.6であることが好ましく、特に0.1~0.4であることが好ましい。0.02以下では水相が多すぎて希薄となり十分な発色性が得られず、0.6以上では逆に液の粘度が高くなり、取り扱いの不便さや塗液安定性の低下をもたらす。

【0049】特に、記録後の発色画像における400~700nm領域での光吸収量の最大値（A）及び最小値（B）との間で $B/A > 0.6$ となるようにこれらの成分及びその量を適宜選択することが好ましい。前記のようにして調製したガラス転移温度の各異なるマイクロカプセルを単独又は2種以上混合して、熱感度の異なる感熱層用塗液を2種類以上調製し、これらの塗液を順次塗布・乾燥して熱感度が相互に異なる2層以上の感熱層を支持体上に設けることができる。

【0050】感熱層用塗布液を支持体上に塗布するに際しては、公知の水系又は有機溶剤系の塗液を用いる塗布手段が用いられるが、製造適性等を向上させる観点から、ビード塗布法或いはカーテン塗布方法による多重重層塗布方法を用いてもよい。この場合、感熱層用塗布液を安全かつ均一に塗布すると共に、塗膜の強度を保持す

るために、メチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール等の公知のバインダーを使用することができる。

【0051】本発明における感熱記録層は、少なくとも熱感度が互いに異なる3層以上の感熱層からなるものであることが好ましい。この場合、階調性のある画像を記録するために、第1の感熱層（支持体側）を低感度、第2の感熱層を中感度及び第3の感熱層（最外側）を高感度とすることが好ましい。感度は、使用するマイクロカプセル、発色成分及びその濃度に応じて適宜決められる。

【0052】低感度の感熱層は、通常、110℃以上、中感度の層は90℃~110℃、高感度の層は90℃未満で各発色するように決められる。尚、この場合の発色温度は、熱スタンプで10秒間加熱して画像部の光学濃度が0.2を越えるときの発色開始温度である。感熱層中の発色成分（発色成分Aと発色成分Bの和）の量は、通常、固形分重量部で0.5~3.0g/m²とすることが好ましい。

【0053】また、感熱層には、必要に応じて、更に、顔料、金属石鹸、ワックス、帯電防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、消泡剤、導電剤、蛍光塗料等を添加しても良い。顔料としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、リトボン、ロウ石、カオリン、シリカ、非晶質シリカ、水酸化アルミニウムなどが用いられる。金属石鹸としては、高級脂肪酸金属塩が用いられ、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウムなどが用いられる。

【0054】ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、メチロールステアロアミド、ポリエチレンワックス、ポリスチレンワックス、脂肪酸アミド系ワックスなどが、単独あるいは混合して用いられる。界面活性剤としては、スルホコハク酸系のアルカリ金属塩、及びフッ素含有界面活性剤が用いられる。

【0055】本発明においては、上記素材を用いた感熱層用塗布液（感熱層液という）を、必要に応じて、ミキサー、ディゾルバー、アトライター、サンドミル等の攪拌、混合、分散装置によって充分混合分散した後、支持体に塗布する。感熱記録層の塗布量は特に限定されるものではないが、通常、固形分重量で1~25g/m²、好ましくは10~20g/m²の範囲であり、その厚さは1~25μmであることが好ましい。

【0056】本発明において、高分子フィルムを支持体として用いる場合には、支持体から感熱記録層が剥がれることを防止するために、感熱記録層用塗布液を塗布する前に、支持体上に下塗層を設けることが好ましい。下塗層の素材としては、アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、SBR、水性ポリエステル等を用いることができる。下塗層の膜厚は0.05~0.5μm

であることが好ましい。下塗層は、感熱記録層がその上に塗布された時に、感熱記録層中に含まれる水により膨潤して感熱記録層の面質を悪化させることがあるので、硬膜剤を用いて硬化させることが望ましい。

【0057】硬膜剤としては、例えば、グルタルアルデヒド、2, 3-ジヒドロキシ-1, 4-ジオキサン等のジアルデヒド類及びほう酸等の特開平2-141279号公報に記載されているものを挙げることができる。これらの硬膜剤の添加量は、下塗層の重量に対して、0. 20重量%から3. 0重量%となる範囲で、塗布方法や希望の硬化度に合わせて適切な添加量を選ぶことができる。

【0058】本発明においては、耐ステッキング性や耐溶剤性を良好にするために、感熱記録層上に保護層を設けることが好ましい。保護層の透明性を良好とする観点から、感熱記録層上に、体積平均粒子径 D_{50} が0. 7 μm 以下であると共に、粒子径分布 D_{90}/D_{10} が4. 5以下である顔料を含有する保護層を設けることが好ましい。

【0059】上記顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、カオリン、タルク、ロウ石、合成珪酸塩、非晶質シリカ、尿素ホルマリン樹脂粉末等が挙げられるが、これらの中でも特に炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、カオリン、シリカが好ましい。尚、このような顔料を前記の平均粒子径の粒子とすることは、適当な保護コロイドや界面活性剤を用い、ミル等の公知の湿式分散機を用いて容易に行うことができる。

【0060】本発明における保護層は、顔料を保持すると共に透明性を良好とする観点から、バインダーとして完全酸化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、シリカ変性ポリビニルアルコール等を含有するものであることが好ましい。保護層用塗布液（保護層液という）は、上記バインダーの溶液に顔料を混合して得られるが、熱記録時のサーマルヘッドとのマッチング性の向上や、耐スクラッチ性等の向上の目的に応じて、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の滑剤及び分散剤、蛍光増白剤、架橋剤、紫外線吸収剤、スルフォコハク酸系のアルカリ金属塩及びフッ素含有界面活性剤等の界面活性剤等の各種助剤を更に添加してもよい。

【0061】保護層液は、必要に応じて、ミキサー、ディゾルバー、アトライター、サンドミル等の攪拌、混合、分散装置によって充分混合分散された後に、感熱記録層上に塗布される。保護層液を感熱記録層上に塗布する際には、前記感熱記録層液の場合と同様の塗布手段が用いられる。

【0062】保護層の塗布量は、固形分重量で0. 2～7 g/m^2 であることが好ましく、特に1. 0～4. 0

g/m^2 であることが好ましい。0. 2 g/m^2 未満では耐ステッキング性が悪化する。また、3. 5 g/m^2 を越すと記録感度が低下する。保護層中のバインダーに対する顔料の重量比は、バインダー100重量部に対して、顔料を30重量部～100重量部とすることが好ましい。

【0063】塗布された感熱記録材料は乾燥され、カレンダー等の処理を施して使用に供される。本発明において使用する支持体は、透明であっても不透明であってもよいが、シャーカステン上で観察する診断用の透明感熱記録材料とする場合には、実質的に透明な支持体を使用する。

【0064】実質的に透明な支持体としては、例えばポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリアクリル酸共重合体フィルム、ポリカーボネートフィルム等の合成高分子フィルムが挙げられ、これらを単独或いは貼り合わせて用いることができるが、特にポリエステルフィルムに耐熱処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。一方、不透明な支持体としては紙、合成紙、アルミ蒸着ベース、透明な支持体に白色顔料をコートしたもの等を挙げることができる。

【0065】支持体の厚みは25～250 μm であることが好ましく、特に50～200 μm のものが好ましい。合成高分子フィルムは着色されているものであってもよい。着色されたフィルムは、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂に青色染料を混練して成形されたフィルムに、耐熱、延伸、帯電防止処理等を施したものを使用することが好ましい。

【0066】本発明の記録材料を用いて記録した画像をシャカステンをを用いて観察するような場合には、透過光により画像が見ずらくなることを防止する観点から、色度座標(JIS Z8701)上の、A($x=0. 2805$, $y=0. 3005$)、B($x=0. 2820$, $y=0. 2970$)、C($x=0. 2885$, $y=0. 3015$)及びD($x=0. 2870$, $y=0. 3040$)の4点で形成される四角形の領域内にある、青く着色された合成高分子フィルムを使用することが好ましい。

【0067】透明感熱記録材料の場合には、裏面からの反射光を防止して画像を見易くする観点から、感熱記録層と反対側の支持体表面に、平均粒子径が1～20 μm 、好ましくは1～10 μm の微粒子を含有する光反射防止層を設けてもよい。光反射防止層は、入射角が20°における光沢度が50%以下、特に30%以下のもの

であることが好ましい。上記微粒子は、感熱記録材料の透明性を良好とする観点から、屈折率が1.45～1.75のものであることが好ましい。

【0068】光反射防止層に含有される微粒子としては、デンプン微粒子、セルロースファイバー、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂、ポリメチル(メタ)アクリレート樹脂、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体樹脂、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂等の合成高分子の微粒子、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、ス멕タイト粘土、水酸化アルミニウム、シリカ、酸化亜鉛等の無機微粒子等を挙げることができる。これらの微粒子は2種以上併用しても良い。光反射防止層は、前記保護層に用いたバインダーに上記微粒子を混合した塗布液を前記感熱層液の場合と同様に支持体上に塗布・乾燥することによって設けられる。

【0069】透明感熱記録材料においては、紫外線による記録画像の褪色又は変色を防止する観点から、紫外線吸収剤を感熱層中に添加するか、又は、支持体の裏面(感熱記録層と反対側)に紫外線フィルター層を設けることが好ましい。紫外線フィルター層は、公知の紫外線吸収剤を適宜選択して用い、前記保護層用塗布液の場合と同様に設けることもできるが、層の透明性を良好とする観点から、紫外線吸収剤を前記感熱層用塗布液の場合と同様にマイクロカプセル化して使用することが好ましい。

【0070】本発明に使用する発色成分としては、(a', b')が(-10～+10, -10～+12)の色調のものを使用するが、これらを組み合わせ、異なる発色成分を使用して多色感熱記録材料とすることもできる。この場合、混色を防止するために、感熱層間に公知の中間層を設けることが好ましい。なお、シアン発色層、マゼンタ発色層及びイエロー発色層を設け、光定着系を採用し、フルカラーの多色感熱記録材料を得ることができる。

【0071】

【発明の効果】本発明の感熱記録材料は、臨界温度を境にして物質透過能が大きく変化するマイクロカプセルに含有された発色成分を含有する、熱感度が互いに異なる感熱層を2層以上積層すると共に、記録層全体を発色させたときの発色画像の色調(a', b')が、発色する全ての画像濃度において(-10～+10, -10～+12)の範囲内にあるので階調性が優れ、また、単位面積当たりの発色剤の使用量が多いので、濃度の高い画像を得ることができる。

【0072】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。また、特に断らない限り、以下に記載する部及び％は、それぞれ重量部及び重量％を表す。

【0073】実施例1.

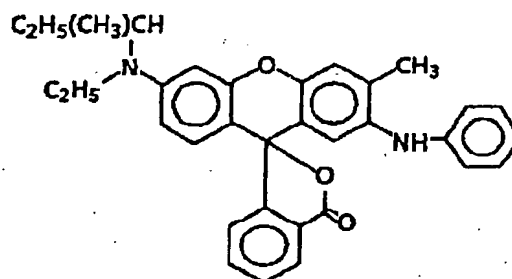
(感熱記録層の形成)

カプセル液(Mc1)の調製

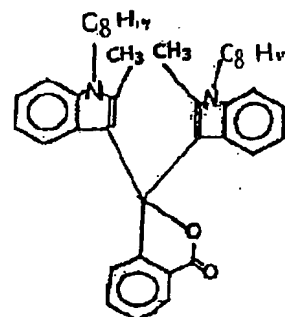
下記化2で表される化合物10.2g、下記化3で表される化合物1.0g、下記化4で表される化合物4.0g及び下記化5で表される化合物2.2gを酢酸エチル20gに添加して70℃で溶解させた後、35℃に冷却した。

【0074】

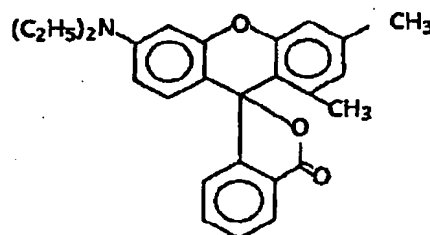
【化2】



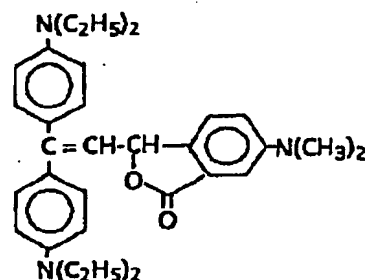
【化3】



【化4】



【化5】



得られた溶液に、タケネートD-110N(武田薬品工業株式会社製のカプセル壁剤の商品名)5g及びスミジュールN-3200(住友バイエルウレタン株式会社製のカプセル壁剤の商品名)6gを加え、35℃で加熱溶解

した。得られた溶液をポリビニルアルコール8%溶液（PVA217C：クラレ株式会社製の商品名）40gと水13gを混合した水相に混合した後、エースホモジナイザー（日本精機株式会社製の商品名）を用い、10,000rpmで5分間乳化分散を行った。

【0075】得られた乳化液に更に水70g及びテトラエチレンペンタミン0.5gを添加した後、50℃で3時間カプセル化反応を行わせて、平均粒子径が0.7μmのカプセル液を得た。得られたマイクロカプセル壁のガラス転移温度をDMTA（Dynamic Mechanical Thermal Analyser）（ポリマーラボラトリー社製のガラス転移温度測定器の商品名）を用いて測定したところ152.8℃であった。

【0076】カプセル液（Mc2）の調製

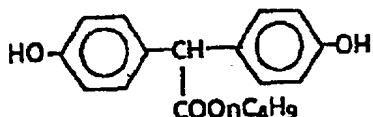
カプセル液（Mc1）で使用した、化2で表される化合物10.2gを9.6g、化3で表される化合物1.0gを2.0g、化4で表される化合物4gを3.7g、化5で表される化合物2.2gを2.1g及びタケネートD-110N（武田薬品工業株式会社製のカプセル壁剤の商品名）5gを8gにそれぞれ変え、また、スミジュールN3200に代えてバニラックD-750F（大日本インキ株式会社製のカプセル壁剤の商品名）を用いた他は、カプセル液（Mc1）の場合と同様にして平均粒子径が0.7μmのカプセル液（Mc2）を得た。得られたマイクロカプセルのガラス転移温度をカプセル液（Mc1）の場合と同様にして測定したところ158.5℃であった。

【0077】顕色剤乳化分散液（1）の調製

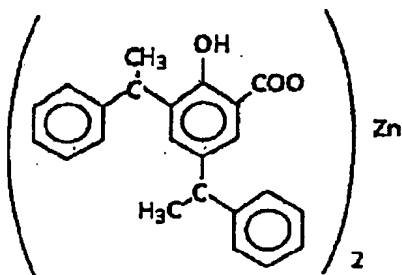
下記化6で表される化合物4g、下記化7で表される化合物10g、下記化8で表される化合物10g及び下記化9で表される化合物7gを、1-フェニル-1-キシリルエタン2.0gと酢酸エチル20gを混合した液に75℃で溶解した。

【0078】

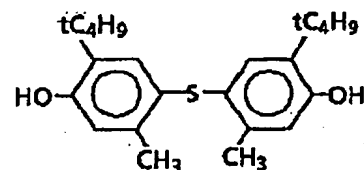
【化6】



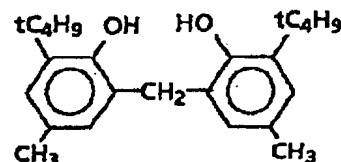
【化7】



【化8】



【化9】



【0079】得られた溶液を、ポリビニルアルコール15%水溶液（PVA205：クラレ株式会社製の商品名）50g、水100g及びドデシルスルホン酸ナトリウム0.5gを混合した水相に投入し、エースホモジナイザーを使用して10,000rpmで乳化分散し、平均粒子径が0.6μmの顕色剤乳化分散液（1）を得た。

【0080】保護層用塗布液の調製

水30g、ポリビニルアルコール6%水溶液（PVA124C：クラレ株式会社製の商品名）20g、スルホコハク酸ジオクチルのナトリウム塩2%水溶液0.3g、カオリン分散物（ポリビニルアルコール3gを水100gに混合した液にカオリン35gをボールミルで分散させたもの）3.0g及びハイドリンZ（中京油脂株式会社製の商品名）0.5gを混合して保護層用塗布液を得た。

【0081】下塗層を設けた透明支持体の調製

色度座標（JIS Z8701）が、A（x=0.2805, y=0.3005）、B（x=0.2820, y=0.2970）、C（x=0.2885, y=0.3015）、D（x=0.2870, y=0.3040）の4点を頂点とする四角形の領域内で着色された、厚さ175μmのポリエチレンテレフタレートの一方向面にSBRラテックスを固形分重量で0.3g/m²となるように塗布した後、下記の下塗層用塗布液を片面当たりの固形分重量が0.1g/m²となるように塗布して、下塗層を設けた透明支持体を得た。

【0082】下塗層用塗布液の調製

ゼラチン5%水溶液（#810：新田ゼラチン株式会社製の商品名）200g、粒子径2μmのポリメチルメタクリレート樹脂粒子を5%分散したゼラチン分散物0.5g、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン3%水溶液1.0g、スルホン酸ジ（2-エチル）ヘキシル2%水溶液10gを混合して下塗り層塗布液を得た。

【0083】感熱記録層用塗布液の調製

（感熱記録層用塗布液Aの調製）既に調製した、カプセ

ル液 (Mc1) 1.5 g、カプセル液 (Mc2) 3.5 g、顕色剤乳化分散液 (1) (乳化分散した後1日放置したもの) 10 g及び水50 gを混合して感熱層用塗布液Aを得た。

(感熱記録層用塗布液Bの調製) 既に調製した、カプセル液 (Mc1) 5 g、顕色剤乳化分散液 (1) (乳化分散した後1日放置したもの) 10 g及び水50 gを混合して感熱記録層用塗布液Bを得た。

【0084】感熱記録材料の調製

既に調製した、下塗り層を設けた透明支持体の一方の面に感熱記録層用塗布液Aを固形分重量で 9 g/m^2 となるように塗布・乾燥した後、その上に感熱記録層用塗布液Bを固形分重量で 4 g/m^2 となるように塗布・乾燥した。次いで、更にその上に調製済の保護層用塗布液を固形分重量で 2.5 g/m^2 となるように塗布・乾燥し

て本発明の感熱記録材料を得た。

【0085】熱感度及び階調性の評価

得られた感熱記録材料にサーマルプリンター (TRT-16: 長野日本無線株式会社製の商品名) を用い、サーマルヘッドの印加熱エネルギーを変えて画像を記録した場合の各画像部の、透過濃度をマクベス濃度計TD-904 (マクベス社の商品名) を用い、また、(a', b') をASTM-D65で規定される光源視野が 10° の条件でカラーアイズースペクトロホトメータ (COLOR-EYES 7000: マクベス社の商品名) を用い、各感熱記録材料の発色画像の透過光を測定した結果は、図1及び表1に示した通りである。

【0086】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
濃度0.D (a', b')	0.21 (-4.0, 4.7)	0.21 (-4.1, 5.7)	0.21 (-4.0, 4.7)	0.21 (-1.8, 5.9)	0.21 (0.5, 4.9)	0.22 (1.5, 4.8)
濃度0.D (a', b')	0.42 (-1.9, 4.4)	0.42 (-0.9, 4.5)	0.41 (-2.1, 4.3)	0.40 (-1.5, 5.0)	0.43 (-0.1, 4.5)	0.43 (-1.9, 4.1)
濃度0.D (a', b')	0.72 (-1.0, 4.0)	0.69 (0.1, 4.2)	0.74 (-1.2, 4.0)	0.72 (0.3, 3.9)	0.75 (0.5, 4.2)	0.70 (2.8, 3.9)
濃度0.D (a', b')	1.23 (-0.3, 3.0)	1.20 (0.6, 2.9)	1.25 (-0.8, 3.2)	1.22 (0.9, 2.9)	1.27 (1.0, 3.3)	1.24 (3.9, 2.5)
濃度0.D (a', b')	1.82 (0.0, 2.2)	1.80 (0.5, 2.0)	1.86 (-1.5, 2.2)	1.83 (1.4, 2.5)	1.85 (3.0, 2.1)	1.83 (4.9, 2.1)
濃度0.D (a', b')	2.40 (1.2, 1.5)	2.42 (3.0, 1.8)	2.34 (-2.4, 1.6)	2.40 (2.3, 3.1)	2.39 (3.9, 1.5)	2.39 (7.1, 2.1)

【0087】尚、階調性を評価するために濃度1.5における印加熱エネルギーに対する濃度変化 (γ : 勾配)、及び熱感度を評価するために、透過濃度1.0の画像を発色させるために必要なエネルギー (mj/m

m^2) を各々図1から求めた結果は表2に示した通りである。

【表2】

試料	γ (勾配) 濃度 / (mj/mm^2)	感度 (mj/mm^2)
実施例1	0.056	43
実施例2	0.047	59
比較例1	0.120	34
比較例2	0.074	58
比較例3	0.068	47
比較例4	0.067	78

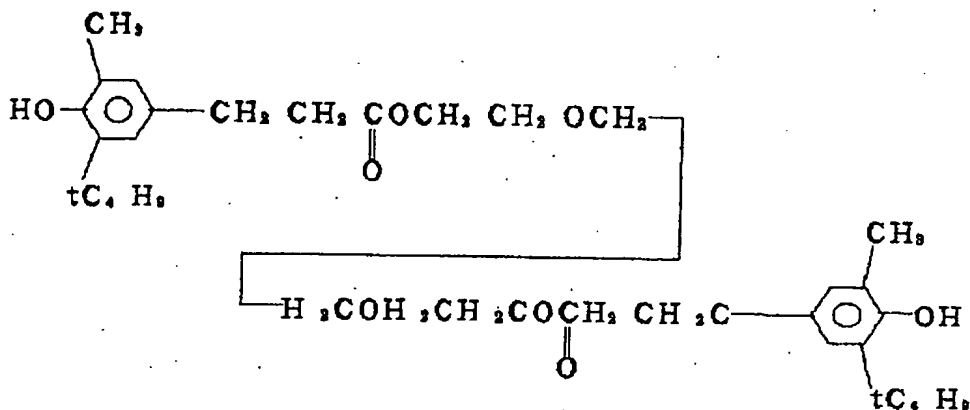
【0088】実施例2、実施例1で使用した感熱記録層用塗布液 (A) 及び (B) において使用した顕色剤乳化分散液 (1) に代えて下記の顕色剤乳化分散液 (2) を使用した他は実施例1の場合と同様にして調製した感熱記録層用塗布液 (A') 及び感熱記録層用塗布液

(B')、並びに、下記のようにして調製した感熱記録層用塗布液 (C) を用い、各々固形分重量で、(C) 液を 6 g/m^2 、(B') 液を 5 g/m^2 及び (A') 液を 3 g/m^2 となるように、上記の順に順次塗布・乾燥して感熱層を設けた他は、実施例1と全く同様にして、

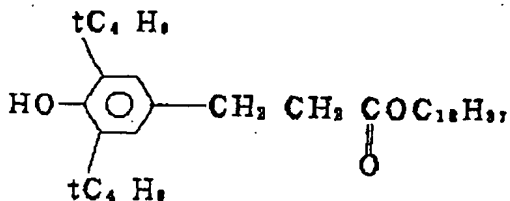
感熱記録材料を調製し、実施例1の場合と全く同様にして画像を記録し、熱感度及び階調性を評価した。結果は図1及び表1並びに表2に示した通りである。

【0089】顕色剤乳化分散液(2)の調製

実施例1の顕色剤乳化分散液(1)で使用した化6で表される化合物を使用せず、化7で表される化合物10gを12.5g、化8で表される化合物10gを9g、化9で表される化合物7gを5gにそれぞれ変え、更に下記化10で表される化合物を2.5g、化11で表される化合物1.0g及び化12で表される化合物1.0gを使用した他は、顕色剤乳化分散液(1)の場合と同様



【化1.2】



【0091】感熱記録層用塗布液(C)の調製

実施例1で調製したカプセル液(Mc1)5g、既に調製した顕色剤乳化分散液(2)(乳化分散後1日放置したもの)10g及び水5.0gを攪拌・混合して感熱層用塗布液(C)を得た。

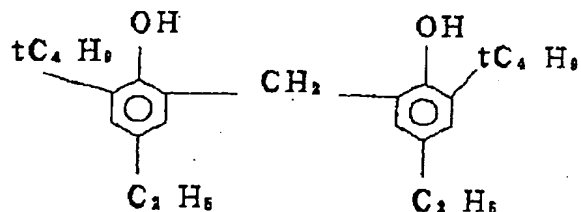
【0092】比較例1. 実施例1で使用した感熱記録層用塗布液Aを塗布せず、感熱記録層用塗布液Bの塗布量を固形分重量で13g/m²に変えた他は実施例1と全く同様にして感熱記録材料を調製し、実施例1の場合と全く同様にして画像を記録し、熱感度及び階調性を評価した。結果は図1及び表1並びに表2に示した通りである。

【0093】比較例2. 比較例1で使用した感熱記録層用塗布液Bに変えて、下記の感熱記録層用塗布液Dに代えた他は比較例1と全く同様にして感熱記録材料を調製し、比較例1の場合と全く同様にして画像を記録し、熱感度及び階調性を評価した。結果は図1及び表1並びに

にして調製し、顕色剤乳化分散液(2)を得た。

【0090】

【化10】



【化11】

表2に示した通りである。

感熱記録層用塗布液Dの調製

実施例1で使用した感熱記録層用塗布液Bのマイクロカプセル液(Mc1)をマイクロカプセル液(Mc2)に代えた他は、感熱記録層用塗布液Bと全く同様にして感熱記録層用塗布液Dを調製した。

【0094】比較例3. 比較例1で使用した感熱記録層用塗布液Bを、実施例1で使用した感熱記録層用塗布液Aに代え、その塗布量を13g/m²に変えた他は比較例1と全く同様にして感熱記録材料を調製し、比較例1の場合と全く同様にして画像を記録し、熱感度及び階調性を評価した。結果は図1及び表1並びに表2に示した通りである。

【0095】比較例4. 比較例1で使用した感熱記録層用塗布液Bに代えて、実施例2で使用した感熱記録層用塗布液Cを用い、その塗布量を13g/m²に変えた他は比較例1と全く同様にして感熱記録材料を調製し、比較例1の場合と全く同様にして画像を記録し、熱感度及び階調性を評価した。結果は図1及び表1並びに表2に示した通りである。

【図面の簡単な説明】

【図1】サーマルヘッドの印加熱エネルギーを変えた場合の画像部の透過濃度の変化を示した図である。

【図1】

